

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 705 053

②1 N° d'enregistrement national : **93 05734**

⑤1 Int Cl^s : B 32 B 27/08 , 27/32 , B 29 C 47/06 , B 65 B 25/22 ,
B 65 D 65/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 12.05.93.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : MARTIN VILLARRUBIA Bernabé —
ES et HENNIA Hadj — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MARTIN VILLARRUBIA Bernabé et
HENNIA Hadj.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 18.11.94 Bulletin 94/46.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Film étirable alimentaire.

⑤7 Film étirable alimentaire en 2 ou plus couches extrudées composées de copolymères d'éthylène-octène et d'un copolymère du caoutchouc de styrène-boutadiène-styrène ou de styrène-éthylène-boutadiène-styrène, caractérisé parce qu'il est obtenu par coextrusion de 2, 3 ou plus couches sur ligne d'extrusion à filière annulaire ou sur ligne d'extrusion à filière plate, ou bien par soufflage, de sorte que les couches externes ou une des couches, ont une composition de 100% en poids d'un copolymère éthylène-octène ou en mélange avec d'autre copolymère éthylène-hexène, butène ou vinyle acétate, d'une densité variable comprise entre 0,890 et 0,925; la composition de la couche intermédiaire étant:

- 0,1-99,9% d'un copolymère bloc styrène-boutadiène-styrène ou polyester; et
- 0,1 à 99,9% d'un caoutchouc thermoplastique styrène-boutadiène-styrène ou styrène-éthylène-boutadiène-styrène d'une densité variable comprise entre 0,890 et 1,05.

Il est applicable à l'industrie alimentaire, pour l'emballage de produits alimentaires.

FR 2 705 053 - A1



1 TITRE DE L'INVENTION

Film étirable alimentaire en deux ou trois couches extrudées composées de copolymères d'éthylène hexène, butène - ou vinyle acétate et d'un copolymère ou caoutchouc styrène-
5 boutadiène-styrène ou styrène-éthylène-boutadiène-styrène.

CHAMP TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention est encadrée dans le champ technique des produits applicables à l'industrie alimentaire pour l'emballage de produits alimentaires. Elle concerne plus précisément
10 ment un nouveau film étirable constitué de deux ou plus couches extrudées de copolymères dont la composition comprend - des oléfines et du styrène suivant les couches.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE AVANT L'INVENTION

Suite à différentes ordonnances européennes déconseillant l'utilisation de polymères PVC dans l'application des films alimentaires à contact direct, liées à des problèmes de concentration de chlore sur les aliments, beaucoup de transformateurs se sont lancés dans la course d'une fabrication - d'un film étirable alimentaire à base de copolymères polyolé-
20 fines (PE,PP) comme substitut du PVC.

Plusieurs produits se trouvent actuellement sur le marché de conception, en majorité, obtenue par un mélange de - copolymères polyéthylène, sur ligne d'extrusion ou de coextrusion soufflage à filière annulaire ou sur ligne de coextrusion "CAST" à filière plate, en mono couche ou multi -
25 couches.

Tout ceci en omettant de définir et d'approcher les - caractéristiques techniques du film étirable alimentaire PVC, soit:

- 30 - Excellentes propriétés optiques.
- Facile mise en oeuvre sur machines automatiques.
- Mémoire élastique.
- Durée de conservation du produit emballé
son utilisation en four micro-ondes est déconseillé, les on-
35 des émises favorisent la migration et la concentration de -

1 certains additifs sur les aliments.

D'autre part les films étirables alimentaires obtenus par un mélange de copolymères éthylène, ont aussi leurs inconvénients et n'apparaissent pas comme un substitut des

5 films PVC, c'est à dire:

- Aucune mémoire élastique

- Mise en oeuvre sur machines automatiques impossible sans modifications importantes de celles-ci.

- Déchirabilité difficile

10 - Durée de conservation légèrement inférieure au PVC.

- Utilisation d'un additif collant dans le cas de fabrication sur ligne d'extrusion ou coextrusion soufflage.

Une comparaison des différents produits et de leur adaptation à cette application montre que sur le marché en

15 utilisation sur machines automatiques le film PVC reste le leader et qu'en utilisation manuelle le film PE prend une place de plus en plus prépondérante car il atteint des épaisseurs beaucoup plus faibles et respecte l'environnement.

Certains films étirables à base de polyoléfines produits par les sociétés ASAHI et MITSUBITCHI rivalisent avec les films PVC mais leur prix est un obstacle majeur.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Il fallait s'orienter vers un film répondant aux différents critères cités ci-dessus. Nos observations et nos réflexions nous ont permis de concevoir un film multicouches dont les couches extérieures avaient les avantages des films PE et que la couche médiane celle du PVC soit:

- Pas de migration de substances dangereuses sur les aliments.

30 - Collant obtenu sans additifs.

- Excellentes propriétés optiques.

- Mémoire élastique.

- Durée de conservation des produits équivalente au PVC.

35 Un film ayant une faible perméabilité à la vapeur d'eau

1 permet d'éviter le dessèchement des aliments par évaporation
d'eau. Ceci favorise la formation de gouttellettes d'eau sur
la surface interne du film et voile la transparence de celui-
ci.

5 Pour cela nous intégrons un agent anti-buée.

L'influence de l'oxygène sur le développement des bac-
téries pendant la durée de stockage des aliments emballés -
peut être un inconvénient.

La présente invention, ainsi que son titre l'indique,
10 a trait à un film étirable alimentaire en deux ou plus cou-
ches extrudées composées de copolymères éthylène-octène ou
hexène et d'un copolymère ou d'un caoutchouc styrène-bouta-
diène-styrène ou styrène-éthylène-boutadiène-styrène.

Ce film étirable est spécialement indiqué pour l'emba-
15 llage de produits alimentaires, pour ses bonnes caractéris--
tiques optiques et mécaniques, ces aliments étant actuelle--
ment emballés avec des films de PVC.

Les caractéristiques techniques les plus remarquables
du film de cette invention sont les suivantes: de bonnes qua-
20 lités optiques, une bonne perméabilité, une grande étirabi--
lité, une bonne fabricabilité et l'absence de déformation -
résiduelle.

Ce film peut être obtenu par coextrusion de deux ou -
trois couches ou plus sur ligne d'extrusion à filière annu--
25 laire ou sur ligne d'extrusion à filière plate, ou bien par
soufflage.

Les couches extérieures sont composées de 100% du poids
d'un copolymère d'éthylène-octène ou mélangé avec d'autre -
copolymère éthylène hexène, butène ou vinyle acétate d'une
30 densité variable comprise entre 0,890 et 0,925. La composi-
tion des couches intermédiaires étant un mélange constitué -
de:

- 0,1-99,9% d'un copolymère bloc styrène-boutadiène-styrène
ou d'un polymère entièrement constitué d'unités monomériques
35 de styrène; et

- 1 - 0,1-99,9% d'un caoutchouc thermoplastique styrène-bouta--
diène-styrène ou styrène-éthylène-boutadiène-styrène d'une
densité variable comprise entre 0,890 et 1,05.

Outre les caractéristiques générales du film ainsi -
5 obtenu qui ont été citées plus haut, cette invention permet
la possibilité de modifier la perméabilité du film à l'oxy-
gène en modifiant l'épaisseur des couches relatives, étant
donné que le mélange de copolymère d'éthylène-oléfine pré-
sente une faible perméabilité à l'oxygène contrairement au
10 mélange de styrène.

D'autre part, l'utilisation du mélange composé d'un -
caoutchouc thermoplastique permet d'obtenir une étirabilité
et une mémoire élastique résiduelle excellentes, si impor--
tantes dans ce genre de films.

15 EXEMPLE

On a préparé un film étirable alimentaire, obtenu par
coextrusion de trois couches sur ligne "CAST" à filière -
plate.

La composition des couches extérieures était de 100%
20 du poids d'un copolymère éthylène-octène d'une densité de -
0,912. La composition de la couche intermédiaire était la
suivante:

- 50% du poids d'un copolymère bloc styrène-boutadiène-sty-
rène d'une densité de 1,01;
- 25 - 50% du poids d'un caoutchouc thermoplastique styrène--
boutadiène-styrène ou styrène-éthylène-boutadiène-styrène -
d'une densité variable entre 0,890 et 0,950

La coextrusion de ce film d'une épaisseur de 17 microns
a permis d'obtenir les caractéristiques suivantes:

1	<u>PROPRIETES</u>	<u>UNITE</u>	<u>TEST METHOD</u>	<u>VALEURS</u>
	Densité: 0,936			
	Tension d'élongation	Kg/cm ²	ASTM D412	23
	Elongation à la rupture	%	ASTM D412	1050
5	Dureté Shore A		ASTM D2240	88
	Résistance à l'allongement d'une déchirure	Kg/cm	ASTM D624	35
	Haze	%	ASTM D1003	1
10	Gloss	%	ASTM D2457	145

1 REVENDEICATION

1. Film étirable alimentaire en deux ou plus couches avec de bonnes propriétés optiques et mécaniques, susceptible de pouvoir contrôler sa perméabilité à l'oxygène en -
5 fonction de l'épaisseur des couches externes et d'une étirabilité et d'une mémoire élastique résiduelle excellentes, caractérisé parce qu'il est obtenu par coextrusion de plusieurs couches sur ligne d'extrusion à filière annulaire - ou sur ligne d'extrusion à filière plate; de sorte que les
10 couches externes ont une composition de 100% du poids d'un copolymère éthylène-octène ou en mélange avec d'autre copolymère éthylène hexène, butène ou vinyle acétate et une densité variable comprise entre 0,890 et 0,925; et les - couches intermédiaires présentent une composition de:
15 - 0,1-99,9% d'un copolymère bloc styrène-boutadiène-styrène ou d'un polymère entièrement constitué d'unités monomériques de styrène; et
- 0,1-99,9% d'un caoutchouc thermoplastique styrène-boutadiène-styrène ou styrène-éthylène-boutadiène-styrène d'une
20 densité variable comprise entre 0,890 et 1,05.

